

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛЬ АКТИВАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1997 г. А. Э. Ариштейн, С. М. Межиковский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 18.07.95 г.

Принята в печать 20.03.96 г.

Предложена теоретическая модель формирования надмолекулярной структуры олигомеров, объясняющая наблюдаемые экспериментально зависимости изменения вязкости жидких олигомерных систем. В основу механизма, обеспечивающего рост вязкости олигомера, положены процессы роста ассоциатов за счет активированных в результате сдвигового воздействия молекул олигомера. Полученные теоретические зависимости находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

ВВЕДЕНИЕ

Многие особенности макроскопических свойств полимерных и олигомерных систем в жидком состоянии связывают с существованием в них надмолекулярных образований различной структурной организации. Эти представления широко используются для объяснения "аномальных" закономерностей, наблюдаемых при изучении реологических, релаксационных, адсорбционных, диффузионных и других свойств растворов и расплавов полимеров и олигомеров [1–7].

Однако механизм и кинетика образования таких надмолекулярных структур в настоящее время практически не исследованы и постулируются достаточно произвольно. Например, для объяснения обнаруженной в работах [8, 9] зависимости сдвиговой вязкости от температурно-деформационной предыстории олигобутадиенуретандиметакрилата было предположено, что процесс формирования равновесной ассоциато-сивотаксической структуры жидких олигомеров имеет активационную природу. При этом считалось, что справедливы следующие допущения [10].

1. В олигомерных жидкостях в результате диполь-дипольных взаимодействий, ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, длинноволновых "хвостов" случайных флуктуаций, как и флуктуаций в метастабильном и критическом состоянии или других причин всегда существуют долгоживущие ассоциаты (надмолекулярные структуры), пространственный масштаб которых соизмерим с разрешающей способностью экспериментальных методов;

2. Основной отличительной чертой этих ассоциатов является повышенная концентрация мо-

лекул по сравнению со среднестатистической по объему;

3. Имеется функция распределения этих ассоциатов по числу и размерам, определяемая предысторией системы;

4. Для достижения термодинамически равновесной функции распределения ассоциатов по числу и размерам, не зависящей от начальных условий, система должна предварительно преодолеть некий энергетический барьер, определяемый природой компонентов, при этом активация молекул, позволяющая им образовывать ассоциаты, происходит за счет температурной или механической (деформации) "накачки" энергии в систему извне;

5. Формирование равновесной функции распределения – процесс кинетический, и времена достижения равновесия соизмеримы с временами наблюдения за системой.

Для подтверждения (или опровержения) постулируемых предположений необходимо количественное теоретическое описание кинетики процесса релаксации к равновесию и сравнение его с экспериментом. К сожалению, удовлетворительных количественных моделей формирования надмолекулярных структур высоковязких жидкостей в условиях внешних воздействий в литературе обнаружить не удалось. В настоящей работе предлагается один из возможных вариантов такой модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В основе предлагаемой модели лежат следующие предположения: в системе имеется некоторое исходное распределение ассоциатов по числу

и размерам; увеличение размера ассоциата может происходить только при присоединении одиночных молекул, активированных за счет внешнего механического воздействия или повышения температуры; внешнее механическое воздействие или повышение температуры может приводить лишь к активации свободных (не входящих в ассоциаты) молекул, но не оказывает влияния на сами ассоциаты; количество ассоциатов в ходе процесса не меняется, т.е. зарождения новых ассоциатов или распад большого ассоциата на более мелкие за счет внешней "накачки" не происходит.

Кинетика формирования нового распределения ассоциатов описывается следующей системой уравнений:

$$\dot{u}_n = -k_n v u_n + k_{n-1} v u_{n-1}, \quad n \geq 2 \quad (1)$$

$$\dot{u}_1 = -k_1 v u_1 \quad (2)$$

$$\dot{v} = -v \sum_n k_n u_n + p \left(c - \sum_n n u_n - v \right) \quad (3)$$

Здесь u_n – концентрация ассоциатов, состоящих из n молекул; v – концентрация активированных молекул; k_n – константа скорости присоединения активированной молекулы к ассоциату размера n ; p – константа скорости активации молекул; c – полная концентрация молекул в системе, включая активированные и находящиеся в ассоциатах.

Система уравнений (1)–(3) описывает два процесса – активацию частиц за счет внешнего воздействия с константой скорости процесса p и присоединение активированных частиц к ассоциатам размера n с константами скоростей k_n . В дальнейшем для простоты мы будем считать, что константы скорости присоединения активированных частиц к ассоциатам не зависят от размера ассоциата, т.е. $k_n \equiv k$.

Для решения системы уравнений (1)–(3) воспользуемся формализмом производящей функции. Введем функцию двух переменных

$$F(z, t) = \sum_n z^n u_n(t) \quad (4)$$

Умножив уравнение (1) на z^n , а уравнение (2) – на z и просуммировав их по n , получим уравнение для функции $F(z, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} F(z, t) = (z - 1) k v(t) F(z, t) \quad (5)$$

Уравнение (3) для функции $v(t)$ также выражается через производящую функцию и ее производную по z при $z = 1$

$$\dot{v}(t) = -k v(t) F(1, t) + p \left[c - \frac{\partial}{\partial z} F(z, t) \Big|_{z=1} - v(t) \right] \quad (6)$$

Решив систему уравнений (5), (6) с начальными условиями

$$v(t = 0) = v_0,$$

$$F_0(z) = F(z, t = 0) = \sum_n z^n u_n(t = 0), \quad (7)$$

получим полное описание кинетики интересующего нас процесса. В частности, зная временную зависимость $F(z, t)$, можно определить временные зависимости для всех $u_n(t)$ с помощью дифференцирования функции $F(z, t)$

$$u_n(t) = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial z^n} F(z, t) \Big|_{z=0}, \quad (8a)$$

или с помощью контурного интеграла в комплексной плоскости z :

$$u_n(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{F(z, t)}{z^{n+1}} dz \quad (8b)$$

Решение уравнения (5) имеет простой вид:

$$F(z, t) = F_0(z) \exp[(z - 1) k w(t)], \quad (9)$$

где функция $w(t)$ связана с концентрацией активированных частиц $v(t)$ простым соотношением $dw(t)/dt = v(t)$.

Учитывая вид функции $F(z, t)$ (9), зависимость $u_n(t)$ легко получить с помощью контурного интеграла (8б)

$$u_n(t) = \exp[-k w(t)] \sum_{m=1}^n \frac{u_{m0}}{(n-m)!} [k w(t)]^{n-m} \quad (10)$$

Используя уравнение (6) и явное выражение функции $F(z, t)$ (9), для функции $w(t)$ получим линейное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами

$$\ddot{w}(t) + (k F_1 + p) \dot{w}(t) + p k F_1 w(t) = p(c - F_{z0}), \quad (11)$$

с начальными условиями $w(t = 0) = 0$, $dw(t)/dt|_{t=0} = v_0$. В уравнении (11) использованы обозначения $F_1 = F(z = 1, t) = \text{const}$ и $F_{z0} = dF_0(z)/dz$. Отметим, что величина $F_1 = \sum_n u_n$ есть интеграл движения исходной системы, в чем можно убедиться сложив уравнения (1) для всех n и уравнение (2). Физически сохранение величины F_1 связано с тем, что количество ассоциатов в системе не меняется.

Проинтегрировав уравнение (9) с учетом начальных условий, получим

$$w(t) = \frac{c - F_{z0}}{kF_1(p - kF_1)} \left\{ \left(p - \frac{v_0 k F_1}{c - F_{z0}} \right) \times \right. \\ \left. \times [1 - \exp(-kF_1 t)] - \right. \\ \left. - kF_1 \left(1 - \frac{v_0}{c - F_{z0}} \right) [1 - \exp(-pt)] \right\}, \quad (12)$$

откуда после дифференцирования по t найдем временную зависимость концентрации активированных частиц

$$v(t) = \frac{c - F_{z0}}{(p - kF_1)} \left[\left(p - \frac{v_0 k F_1}{c - F_{z0}} \right) \exp(-kF_1 t) - \right. \\ \left. - p \left(1 - \frac{v_0}{c - F_{z0}} \right) \exp(-pt) \right] \quad (13)$$

Выражения (9), (10) и (12), (13) полностью описывают кинетику образования ассоциатов в системе.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Используя эти соотношения, можно вычислить значения физических характеристик системы. Например, дополнительный вклад в вязкость за счет ассоциатов легко может быть вычислен в приближении малых концентраций, если считать ассоциаты жесткими непроницаемыми образованиями [11]. Вклад в вязкость от одного ассоциата пропорционален его объему, который в случае обычной плотной упаковки пропорционален количеству молекул, составляющих ассоциат. Усреднив по всем размерам ассоциатов, имеем

$$\Delta\eta(t) \propto \sum_n n u_n(t) \eta = \frac{\partial}{\partial z} F(z, t) \Big|_{z=1} \eta = \\ = [F_{z0} + kF_1 w(t)] \eta \quad (14)$$

Воспользовавшись выражением (12), получим зависимость приращения вязкости от времени

$$\Delta\eta(t) \propto \left\{ kF_{z0} + \frac{c - kF_{z0}}{p - kF_1} \times \right. \\ \times \left[\left(p - \frac{v_0 k F_1}{c - kF_{z0}} \right) [1 - \exp(-kF_1 t)] - \right. \\ \left. \left. - kF_1 \left(1 - \frac{v_0}{c - F_{z0}} \right) [1 - \exp(-pt)] \right] \right\} \eta \quad (15)$$

Анализ выражения (15) показывает, что в системе имеется два характерных временных масшта-

ба: $\tau_1 = 1/kF_1$ – характерное время присоединения активированных частиц к ассоциатам и $\tau_2 = 1/p$ – характерное время активации частиц.

Если между характерными временами релаксации справедливо неравенство

$$\tau_1 < \tau_2,$$

т.е. присоединение активированных частиц к ассоциатам происходит медленнее, чем активация новых частиц, то существует некоторый интервал времени, в течение которого в системе накапливается значительное количество активированных частиц. Если в какой-то момент времени t_1 , принадлежащий этому интервалу ($\tau_1 < t_1 < \tau_2$), прекратить внешнее воздействие, то поскольку в системе накапливается некоторое количество активированных частиц, в течение характерного времени τ_2 масса ассоциатов будет продолжать увеличиваться, что приведет к дальнейшему росту вязкости.

Математически это можно учесть, положив в уравнении (3) $p = 0$. Проделав все необходимые вычисления, получим зависимость вязкости от времени после прекращения воздействия ($t > t_1$)

$$\Delta\eta(t) \propto \{ F_{z0} + kF_1 w(t_1) + \\ + v(t_1)(1 - \exp[-kF_1(t - t_1)]) \} \eta \quad (16)$$

Здесь $w(t_1)$ и $v(t_1)$ определяются выражениями (12) и (13) при $t = t_1$.

Если $t_1 < \tau_2$, то $v(t_1)$ не мало, и, согласно формуле (16), мы будем наблюдать релаксацию с характерным временем τ_1 . Если $t_1 > \tau_2$, то в соответствии с выражением (13) $v(t_1)$ будет экспоненциально мало и амплитуда изменения $\Delta\eta(t)$ (16) также будет экспоненциально мала, и этим изменением можно пренебречь.

Если момент времени прекращения воздействия $t_1 > \tau_2$, то $v(t_1)$ оказывается мало, так как к моменту времени t_1 практически все частицы, исходно не входящие в ассоциаты, успели активироваться и присоединиться к ассоциатам.

Если между характерными временами релаксации имеет место обратное неравенство

$$\tau_1 > \tau_2,$$

т.е. присоединение активированных частиц к ассоциатам происходит быстро, то накопления активированных частиц в системе происходит не будет, и никакой релаксации системы после прекращения внешнего воздействия также не будет.

Отметим, что если вклад ассоциатов в вязкость будет нелинейно зависеть от концентрации ассоциатов, как это происходит при нетривиальной упаковке молекул в ассоциате (например, ассоциаты являются фрактальными объектами) [12],

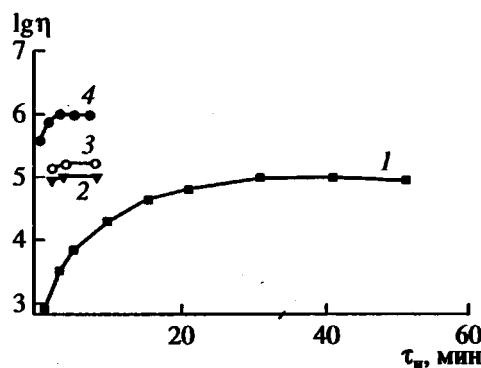


Рис. 1. Зависимости вязкости олигобутадиенуретанакрилата от времени испытания τ_n , в течение которого образец подвергался сдвиговой деформации: 1 – исходный образец; 2, 3 – тот же образец непосредственно после предварительного деформирования при скорости сдвига $\dot{\gamma}_n = 2$ (2) и 6 c^{-1} (3); 4 – этот же образец после выдержки в течение 15 ч.

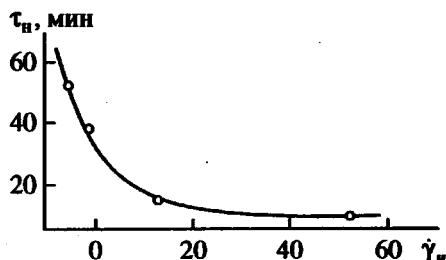


Рис. 2. Зависимость времени выхода процесса на насыщение τ_n от скорости сдвига $\dot{\gamma}_n$.

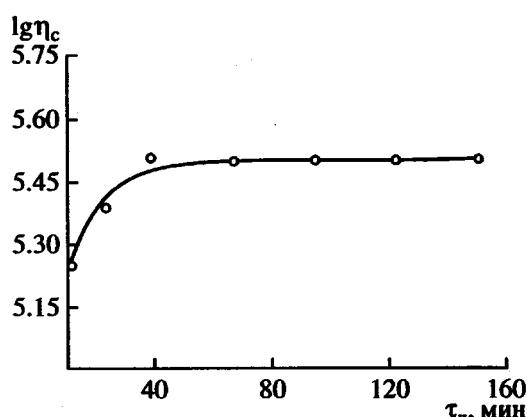


Рис. 3. Зависимость $\ln \eta_c$ от времени испытания τ_n .

вклад в вязкость также может быть выражен через функцию $F(z, t)$, ее производные и интегралы, от выражений, содержащих $F(z, t)$. Качественно наблюдаемая картина при этом не изменится.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В настоящее время уже получены некоторые экспериментальные данные [8, 9], объяснение которым можно дать в рамках рассмотренной модели.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости олигобутадиенуретанакрилата от времени испытания τ_n , в течение которого образец подвергался сдвиговой деформации, для исходного образца (кривая 1), образца подвергнутого предварительному деформированию при скорости сдвига $\dot{\gamma}_n = 2$ и 6 c^{-1} (кривые 2 и 3) с интервалом между испытаниями τ_0 , меньшим 5 мин, и этот же образец после $\tau_0 = 15$ ч (кривая 4). Совершенно очевидно, что в данном случае мы имеем дело с дилатантной жидкостью (вязкость растет в процессе сдвиговых воздействий), у которой время τ_n выхода на стационарное значение вязкости η_c зависит от величины скорости сдвига $\dot{\gamma}_n$, а стационарное значение вязкости определяется как величиной скорости сдвига $\dot{\gamma}_n$, так и временем воздействия τ_n . Наблюдаемый характер поведения вязкости системы хорошо соотносится с количественной зависимостью (15), в которой v_0 положено равным нулю:

$$\Delta \eta(t) \propto \left\{ kF_{z0} + \frac{c - kF_{z0}}{p - kF_1} p [1 - \exp(-kF_1 t)] - \right. \\ \left. - kF_1 [1 - \exp(-pt)] \right\} \eta \quad (17)$$

Здесь параметр p пропорционален скорости сдвига $\dot{\gamma}_n$.

Если для характерных времен τ_1 и τ_2 справедливо соотношение $\tau_1 > \tau_2$ и время наблюдения сравнимо с τ_2 , то в выражении (17) основные изменения происходят за счет второй экспоненты, описывающей процесс активации молекул, что соответствует кривым 1, 2 и 3. На временах наблюдения, сравнимых с τ_1 , изменения в выражении (17) происходят за счет первой экспоненты, описывающей процесс присоединения активированных молекул к ассоциатам, что соответствует кривой 4. Поскольку $\tau_1 > \tau_2$, то для появления кривой 4 понадобилось длительное время, требуемое для присоединения активированных молекул к ассоциатам, что в конечном итоге приводит к наблюдаемому характеру изменения вязкости.

Хорошо иллюстрируют отмеченные закономерности кривые, приведенные на рис. 2 и 3. Так, на рис. 2 приведена зависимость времени выхода процесса на насыщение τ_n от скорости сдвига $\dot{\gamma}_n$, а на рис. 3 – зависимость $\ln \eta_c$ от времени испытания τ_n . Рисунок 3 в комментариях не нуждается, а

закономерность, приведенная на рис. 2, имеет простое объяснение. При малых скоростях сдвига, когда воздействие на молекулы мало и их активация происходит медленно, скорость процесса лимитируется временем активации молекул τ_2 ($\tau_1 \ll \tau_2$, что соответствует в выражении (17) неравенству $p \ll kF_1$), которое падает по мере увеличения скорости сдвига. При высоких скоростях сдвига, когда активация происходит быстро ($\tau_1 \gg \tau_2$) и лимитирующей стадией является процесс присоединения активированных частиц к агрегатам, время выхода системы на насыщение равно τ_1 и зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Таким образом мы видим, что для рассматриваемых систем существуют предельные значения скорости сдвига $\dot{\gamma}^{\text{пр}}$ и времени воздействия $\tau^{\text{пр}}$, определяющие максимальное значение увеличения вязкости за счет внешнего воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная теоретическая модель описывает далеко не все наблюдаемые в эксперименте аномалии. Это связано с тем, что для простоты мы не включили в модель некоторые процессы, которые в определенных условиях могут оказывать существенное влияние на вязкость олигомерных жидкостей. В первую очередь это процесс зарождения новых ассоциатов, эффекты гидродинамического взаимодействия ассоциатов, корреляция в их пространственном расположении и т.д. Интересным может оказаться учет зависимости констант скорости роста ассоциатов от их размера. В рамках предложенной модели многие дополнительные факторы могут быть учтены. Однако основные принципиальные положения нашей модели и полученные результаты при таком дополнении должны остаться справедливыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных смесях. М.: Химия, 1987.
3. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
4. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
5. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
6. Тодесейчук Г.Т., Липатов Ю.С. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1. С. 130.
7. Межиковский С.М. Полимер-олигомерные композиты. М.: Знание, 1989.
8. Межиковский С.М., Васильченко Е.И. // Докл. РАН. 1994. Т. 339. № 5. С. 627.
9. Межиковский С.М., Васильченко Е.И., Репина Т.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 887.
10. Межиковский С.М., Васильченко Е.И. // Научная конференция ИХФ РАН. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 42.
11. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
12. Аринштейн А.Э. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 101. С. 1209.

A Model of Activation Mechanism for the Formation of Supramolecular Structure of Oligomer Liquids

A. E. Arinshtein and S. M. Mezhikovskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygin 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Theoretical model of the formation of supramolecular structure of oligomers is proposed which explains experimental variations of the viscosity in liquid oligomer systems. The viscosity increase is explained by the growth of associates due to oligomers activated by shear action. The obtained theoretical dependences agree well with experimental results.